

METHOD FOR PRODUCING 4-CHLORO-3-HYDROXYBUTYRONITRILE

Patent number: JP2004182607
Publication date: 2004-07-02
Inventor: TAMURA KIMIO; MURATA NAOSHI
Applicant: MITSUBISHI RAYON CO LTD
Classification:
- **international:** C07C253/00; C07C255/12
- **european:**
Application number: JP20020347644 20021129
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of **JP2004182607**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing 4-chloro-3-hydroxybutyronitrile by which extracting operation is simply carried out without requiring filtering operation.

SOLUTION: Epichlorohydrin is reacted with a prussiate in the presence of water and a mineral acid at pH6-10. The 4-chloro-3-hydroxybutyronitrile is extracted from a reaction liquid after completing the reaction with an extracting solvent to produce the 4-chloro-3-hydroxybutyronitrile. In the process, the mass of water contained in the reaction liquid which is a liquid to be extracted is 6-20 times based on the mass of the prussiate which is a raw material and the temperature of a mixture liquid of the liquid to be extracted with the extracting solvent is 15-70 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-182607

(P2004-182607A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 253/00

C07C 255/12

F 1

C07C 253/00

C07C 255/12

テーマコード (参考)

4H006

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-347644 (P2002-347644)
 (22) 出願日 平成14年11月29日 (2002.11.29)

(71) 出願人 000006035
 三菱レイヨン株式会社
 東京都港区港南一丁目6番41号
 (72) 発明者 田村 公夫
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
 ヨン株式会社中央技術研究所内
 (72) 発明者 村田 直志
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
 ヨン株式会社中央技術研究所内
 Fターム(参考) 4H006 AA02 AC54 BB31 BC10 BE90
 QN00

(54) 【発明の名称】 4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 過操作を必要とせず、また抽出操作が簡易な4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルの製造方法を提供する。

【解決手段】 水と鉍酸の存在下、PH6~10でエピクロロヒドリンと青酸塩を反応させ、反応終了後の反応液から4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルを抽出溶媒で抽出して4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルを製造する際に、被抽出液である反応液に含まれる水の質量を原料の青酸塩の質量に対して6~20倍とし、かつ被抽出液と抽出溶媒の混合液の温度を15~70℃とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

水と鉍酸の存在下、 $\text{PH } 6 \sim 10$ でエビクロロヒドリンと青酸塩を反応させ、反応終了後の反応液から4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルを抽出溶媒で抽出して4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルを製造する際に、被抽出液である反応液に含まれる水の質量を原料の青酸塩の質量に対して6～20倍とし、かつ被抽出液と抽出溶媒の混合液の温度を15～70℃とする4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルの製造方法。

【請求項2】

エビクロロヒドリンと水の混合液に、青酸塩の水溶液および鉍酸の水溶液を同時に滴下して反応を行うことを特徴とする請求項1記載の4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はエビクロロヒドリンと青酸塩から4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば、特許文献1には弱塩基性条件下でエビクロロヒドリンに青酸塩と鉍酸を加えて反応させ、得られた反応液から析出した中和塩を別した後、液と中和塩のそれぞれについて抽出操作を施して4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルを回収する方法が記載されている。

20

【0003】

【特許文献1】特開平5-310671号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献1に記載の方法では、過する際に反応容器を開放する必要があるが、反応液に青酸が含まれるため取り扱いに注意が必要であった。また、液と中和塩のそれぞれについて抽出操作を行うため、工程が煩雑になるという問題があった。

30

【0005】

したがって本発明の目的は、過操作を必要とせず、また抽出操作が簡易な4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、水と鉍酸の存在下、 $\text{PH } 6 \sim 10$ でエビクロロヒドリンと青酸塩を反応させ、反応終了後の反応液から4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルを抽出溶媒で抽出して4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルを製造する際に、被抽出液である反応液に含まれる水の質量を原料の青酸塩の質量に対して6～20倍とし、かつ被抽出液と抽出溶媒の混合液の温度を15～70℃とする4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルの製造方法である。水と鉍酸の存在下、エビクロロヒドリンと青酸塩を反応させる方法としては、エビクロロヒドリンと水の混合液に、青酸塩の水溶液および鉍酸の水溶液を同時に滴下する方法が好ましい。

40

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明では、水と鉍酸の存在下、 $\text{PH } 6 \sim 10$ でエビクロロヒドリンと青酸塩を反応させ（以下、この反応を単に反応とも言う。）、反応終了後の反応液から4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルを抽出溶媒で抽出する。

【0008】

原料の青酸塩は特に限定されないが、例えば、青酸ナトリウム、青酸カリウム、青酸のアミン塩等が挙げられる。反応で副生する中和塩の水に対する溶解度が高く、安全性が高い

50

ことから、青酸塩としては青酸ナトリウムが好ましい。

【0009】

原料の青酸塩の使用量は特に限定されないが、原料のエピクロロヒドリン1モルに対して通常0.5～1.5モルである。その使用量の下限は原料のエピクロロヒドリン1モルに対して0.7モル以上が好ましく、0.9モル以上が特に好ましい。また、その上限は1.3モル以下が好ましく、1.1モル以下が特に好ましい。このような青酸塩の使用量の領域では、原料のエピクロロヒドリンと青酸塩のいずれも有効に利用される。

【0010】

反応の際のPHは6～10である。その下限は6.5以上が好ましく、7以上が特に好ましい。また、その上限は9以下が好ましく、8以下が特に好ましい。このようなPHの領域では、反応速度が速く、また副生成物の生成が少ない。PHは鉍酸の量により調節することができる。

10

【0011】

反応時に存在させる水の量は特に限定されないが、反応終了後の反応液に含まれる水の質量が原料の青酸塩の質量に対して6～20倍となる量にすることが好ましい。水の量をこの範囲とし、反応液の温度を後述する範囲にすることで、反応終了後の反応液に中和塩が析出することを防ぐことができ、また水の量が多すぎないので生産性が良くなる。青酸塩が青酸ナトリウムの場合、水の質量は原料の青酸塩の質量に対して7倍以上が好ましく、また15倍以下が好ましい。

【0012】

使用する鉍酸は特に限定されないが、例えば、硫酸、硝酸、リン酸等が挙げられる。反応で副生する中和塩の水に対する溶解度が高く、安全性が高いことから、鉍酸としては硫酸が好ましい。鉍酸の使用量は、反応時のPHが上述した範囲となるように適宜決定される。

20

【0013】

反応時間は、通常2～24時間であり、3～18時間が好ましい。反応温度は、通常15～70℃であり、20～70℃が好ましい。反応圧力は、特に限定されないが、通常は常圧である。反応は、通常、密閉した反応容器で行う。反応は窒素気流下に行うことが好ましい。

【0014】

水と鉍酸の存在下、エピクロロヒドリンと青酸塩を反応させる好ましい方法としては、エピクロロヒドリンと水の混合液に、青酸塩の水溶液および鉍酸の水溶液を同時に滴下する方法が例示できる。以下、この方法の具体的な実施形態の一例について説明する。

30

【0015】

まず、機と2つの滴下漏斗を備えた反応容器にエピクロロヒドリンと水を仕込む。次いで、内容物を反応温度に調節し、しながら青酸塩の水溶液および鉍酸の水溶液を所定の時間かけて同時に滴下する。その際、反応液のPHは6～10に範囲内になるようにする。滴下後、反応液はその反応温度で所定の時間保持する。青酸塩の水溶液の濃度は、通常5～45質量%であり、好ましくは10～42質量%である。また、鉍酸の水溶液の濃度は、通常5～90質量%であり、好ましくは10～80質量%である。

40

【0016】

次に反応終了後の操作について説明する。反応終了後、反応液に含まれる水の質量が原料の青酸塩の質量に対して6～20倍の範囲外にある場合は、抽出前または抽出時に水の量を加減してこの範囲内にする。密閉した反応容器を使用する場合は、容器に接続された水用配管からバルブを開閉して水を供給する等の方法で水を加え、容器内部の青酸が外部に漏れないようにすることが好ましい。

【0017】

抽出時の被抽出液である反応液と抽出溶媒の混合液の温度（以下、抽出温度とも言う。）は15～70℃である。抽出温度の下限は20℃以上が好ましい。このような温度領域では、抽出溶媒の蒸発が少なく、また中和塩の析出が抑えられる。

50

【0018】

抽出溶媒は水と混和しない有機溶媒が好ましい。このような抽出溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、メチルセブチルエーテル等のエーテル類、原料であるエビクロロヒドリン等が挙げられる。抽出率が高いという理由からエステル類、エビクロロヒドリンが好ましい。

【0019】

抽出溶媒の量は、原料の青酸塩の使用量1kgに対して通常0.5～40L（リットル）であり、好ましくは1～20Lである。

【0020】

上記の反応条件や抽出条件を採用することにより、中和塩が析出していない状態で抽出操作が可能となる。このため、抽出前に容器を開放して中和塩を別する操作が不要になることから、反応操作から抽出操作を密閉系で安全に行うことができる。

【0021】

4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルは、抽出操作により得られた抽出液から濃縮、蒸留等の操作により抽出溶媒を除去することにより得ることができる。

【0022】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。実施例における生成物の純度はガスクロマトグラフィー（以下GCという）で分析した。

【0023】

生成物の純度はGCのピーク面積から次式により算出した。

$$\text{純度}(\%) = (A/B) \times 100$$

ここで、Aは目的生成物である4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルのピーク面積、Bは全ピークの面積の合計を表す。

【0024】

また、実得収率は次式により算出した。

$$\text{実得収率}(\%) = (C/D) \times 100$$

ここで、Cは目的生成物のモル数（生成物の質量に純度を乗じ、目的生成物の分子量で除して算出）、Dは原料である青酸塩のモル数を表す。

【0025】

また、水分比率は次式により算出した。

$$\text{水分比率}(\text{倍}) = E/F$$

ここで、Eは水の質量（グラム）、Fは原料の青酸塩の質量（単位はグラム）を表す。

【0026】

【実施例1】

機、滴下漏斗、温度計、PH計を備えた密閉型のガラスフラスコに、窒素気流下、エビクロロヒドリン262.3g（2.84モル）、水700gを仕込み、下に40℃で反応液のPHが8となるように制御しながら、30.6wt%青酸ナトリウム水溶液432.3g（2.7モル）と65wt%硫酸水溶液203.7g（1.85モル）を3時間かけて同時に滴下した。滴下後、下に40℃で5時間反応させた。このとき反応液（水分比率8.1倍）中に中和塩の析出は見られなかった。次いで、ガラスフラスコを密閉したまま抽出溶媒である酢酸エチル250mLを加えて抽出温度40℃で抽出操作を行った。内容物を分液漏斗に移して有機層を取得し、得られた有機層を減圧下に50℃で濃縮し、さらに減圧蒸留を行って4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリル190.6gを得た。得られた4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルの純度は98.4%、実得収率は58.1%であった。

【0027】

【実施例2】

最初にガラスフラスコに仕込む水の量を700gから350gに変更した以外は実施例1

10

20

30

40

50

と同様にして反応を行ったところ、反応終了後の反応液（水分比率 5.5 倍）には中和塩が析出していた。このままでは中和塩の別が必要であったが、ガラスフラスコを開放することなく反応液に水を 350 g 加え、40℃で したところ中和塩は溶解したので、過操作は行わなかった。ついで、この液（水分比率 8.1 倍）について、実施例 1 と同様に抽出以降の操作を行った。この結果、得られた 4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルは 185.2 g、4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルの純度は 98.3%、実得収率は 56.4%であった。

【0028】

【比較例 1】

抽出温度を 40℃から 10℃に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。この結果、抽出開始時に中和塩が析出しており、ガラスフラスコを開放して中和塩を別する操作が必要になったので、これ以降の操作を中止した。

10

【0029】

【発明の効果】

本発明によれば、反応液から中和塩を別することなく、また簡易な抽出操作で 4-クロロ-3-ヒドロキシブチロニトリルを製造することができる。